

CU-2478

IN THE UNITED STATES PATENT & TRADEMARK OFFICE

APPLICANT: Minoru KOMADA
SERIAL NO: 09/804,816
FILING DATE: March 13, 2001
TITLE: GAS BARRIER FILM

)
)
) Group Art Unit: 1772
)
) Examiner:
)
)

The Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

RECEIVED

JUN 29 2001

TC 1700

SUBMITTAL OF PRIORITY DOCUMENTS

Dear Sir:

Attached herewith is a certified copy of each of the following Japanese

Applications, for which priority is claimed under 35 USC 119.

<u>Application No.</u>	<u>Filing Date</u>
2000-076354	March 14, 2000
2000-302729	October 2, 2000
2000-318013	October 18, 2000
2000-318014	October 18, 2000

Respectfully submitted,

Attorney for Applicant

Richard J. Streit, Reg. 25765
c/o Ladas & Parry
224 South Michigan Avenue
Chicago, Illinois 60604
(312) 427-1300

June 21, 2001

Date



日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 3月14日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-076354

出 願 人

Applicant (s):

大日本印刷株式会社

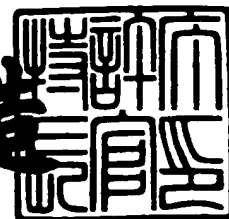
CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

RECEIVED
JUN 29 2001
TC 1700

2001年 3月23日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3023470

【書類名】 特許願

【整理番号】 D12-0062

【提出日】 平成12年 3月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 9/00
B65D 65/40
C23C 16/42
C08J 7/04

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 駒田 実

【特許出願人】

【識別番号】 000002897

【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代理人】

【識別番号】 100083839

【弁理士】

【氏名又は名称】 石川 泰男

【電話番号】 03-5443-8461

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007191

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9004648

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 透明ガスバリアフィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材の片面または両面に、プラズマ C V D 法によって形成された酸化珪素膜を有する透明ガスバリアフィルムであって、

前記酸化珪素膜は、S i 原子数 1 0 0 に対して O 原子数 1 7 0 ~ 2 0 0 および C 原子数 3 0 以下の成分割合からなっており、さらに $1 0 5 5 \sim 1 0 6 5 \text{ cm}^{-1}$ の間に S i - O - S i 伸縮振動に基づく I R 吸収があることを特徴とする透明ガスバリアフィルム。

【請求項 2】 前記酸化珪素膜は、屈折率が 1 . 4 5 ~ 1 . 4 8 であることを特徴とする請求項 1 に記載の透明ガスバリアフィルム。

【請求項 3】 酸素透過率が $0 . 5 \text{ cc} / \text{m}^2 / \text{day}$ 以下で、水蒸気透過率が $0 . 5 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{day}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の透明ガスバリアフィルム。

【請求項 4】 前記酸化珪素膜は、厚さが 5 ~ 3 0 0 n m であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 の何れかに記載の透明ガスバリアフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、食品や医薬品等の包装材料や電子デバイス等のパッケージ材料として主に用いられる透明ガスバリアフィルムに関し、更に詳しくは、プラズマ C V D 法によって形成されたガスバリア性に優れた酸化珪素膜を有する透明ガスバリアフィルムに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

透明ガスバリアフィルムは、主に、（イ）内容物の品質を変化させる原因となる酸素や水蒸気等の影響を防ぐために、食品や医薬品等の包装材料として用いられ、（ロ）液晶表示パネルや E L 表示パネル等に形成されている素子が、水蒸気に触れて性能劣化するのを避けるために、電子デバイス等のパッケージ材料と

して用いられている。透明ガスバリアフィルムには、ガスバリア性を有するフィルムを貼り合わせるものや、ガスバリア性を有する膜を湿式成膜または乾式成膜するものが従来より知られている。

【 0 0 0 3 】

ガスバリア性を有する膜を高分子樹脂基材上に乾式成膜する方法として、プラズマCVD法等の乾式成膜法を用いて酸化珪素膜（シリカ膜）や酸化アルミニウム膜（アルミナ膜）を形成する方法が知られている。例えば、特開平 8 - 1 7 6 3 2 6 号、特開平 1 1 - 3 0 9 8 1 5 号、特開 2 0 0 0 - 6 3 0 1 等がある。特に、プラズマCVD法は、高分子樹脂基材に熱的ダメージを与えることなく、ガスバリア性と屈曲性に優れた酸化珪素膜や酸化アルミニウム膜を形成できるという利点がある。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、プラズマCVD法で形成した酸化珪素膜を有する従来の透明ガスバリアフィルムは、 $2 \text{ cc} / \text{m}^2 / \text{day}$ 程度の酸素透過率（OTR）や、 $2 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{day}$ 程度の水蒸気透過率（WVTR）を有するにすぎず、より高いガスバリア性を有する用途に使用される場合には、未だ不十分なものであった。

【 0 0 0 5 】

また、酸化珪素膜等の無機酸化物膜をバリア膜として用いる場合、一般には、ガス透過率は、膜厚を増加させることによって小さくなることが知られているが、Society of Vacuum Coatersにおいて、J.T.Feltsら(34th Annual Technical Conference Proceedings(1991), p.99-104)や、J.E.Klemberg-Sapiehaら(36th Annual Technical Conference Proceedings(1993), p.445-449)は、膜厚が増して膜の内部応力が緩和するのに伴い、バリア膜にクラックが発生し、却ってガス透過率が大きくなってしまふことを指摘している。

【 0 0 0 6 】

本発明は、こうした従来の問題を踏まえ、ガスバリア性に優れた膜を作製するには、単に膜厚を調整するだけでなく、ガス透過性に優れた膜を適切な厚さで形成することが必要であろうとの考えを基に研究した結果達成されたものであって

、酸化珪素膜の特性を所定の範囲に制御することによって、極めて優れたガスバリア性を有する透明ガスバリアフィルムを提供するものである。

【0007】

【課題が解決するための手段】

請求項1の発明は、基材の片面または両面に、プラズマCVD法によって形成された酸化珪素膜を有する透明ガスバリアフィルムであって、前記酸化珪素膜は、Si原子数100に対してO原子数170～200およびC原子数30以下の成分割合からなっており、さらに $1055 \sim 1065 \text{ cm}^{-1}$ の間にSi-O-Si伸縮振動に基づくIR吸収があることに特徴を有する。

【0008】

この発明によれば、ガスバリア膜として作用する酸化珪素膜の成分割合とIR吸収とからなる特性を、上記の範囲内に制御したことによって、極めてガスバリア性に優れた透明ガスバリアフィルムとすることができる。こうした特性を有する酸化珪素膜は、緻密で不純物の少ない SiO_2 ライクな膜となる。

【0009】

請求項2の発明は、請求項1に記載の透明ガスバリアフィルムにおいて、前記酸化珪素膜は、屈折率が $1.45 \sim 1.48$ であることに特徴を有する。

【0010】

この発明によれば、ガスバリア膜として作用する酸化珪素膜の屈折率を、上記の範囲内に制御したことによって、ガスバリア性をより一層向上させることができる。

【0011】

請求項3の発明は、請求項1または請求項2に記載の透明ガスバリアフィルムにおいて、酸素透過率が $0.5 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ 以下で、水蒸気透過率が $0.5 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であることに特徴を有する。

【0012】

この発明によれば、内容物の品質を変化させる原因となる酸素と水蒸気をほとんど透過させないので、高いガスバリア性が要求される用途に好ましく用いることができる。

【 0 0 1 3 】

請求項 4 の発明は、請求項 1 乃至請求項 3 の何れかに記載の透明ガスバリアフィルムにおいて、前記酸化珪素膜は、厚さが 5 ～ 3 0 0 n m であることに特徴を有する。

【 0 0 1 4 】

この発明によれば、5 ～ 3 0 0 n m という極めて薄い酸化珪素膜を形成した場合であっても、優れたガスバリア性を発揮することができ、酸化珪素膜にクラックが入りづらい。さらに、こうした範囲の厚さで酸化珪素膜を形成した透明ガスバリアフィルムは、透明性や外観を損なわず、フィルムのカールの増大を抑制でき、生産性においても好ましい。

【 0 0 1 5 】

【発明の実施の形態】

図 1 は、本発明の透明ガスバリアフィルムの層構成の一例を示す断面図である。

【 0 0 1 6 】

本発明の透明ガスバリアフィルム 1 は、基材 2 の片面または両面に、プラズマ CVD 法によって形成された酸化珪素膜 3 を有するものである。そして、その酸化珪素膜 3 は、S i 原子数 1 0 0 に対して O 原子数 1 7 0 ～ 2 0 0 および C 原子数 3 0 以下の成分割合からなり、 $1 0 5 5 \sim 1 0 6 5 \text{ cm}^{-1}$ の間に S i - O - S i 伸縮振動に基づく I R 吸収がある。すなわち、本発明の特徴は、ガスバリア膜として作用する酸化珪素膜 3 の成分割合と I R 吸収とからなる各特性を、上記の範囲内に制御したことによって、極めて優れたガスバリア性を発揮させたことにある。

【 0 0 1 7 】

以下、本発明の透明ガスバリアフィルム 1 について説明する。

【 0 0 1 8 】

基材 2 には、高分子樹脂からなる透明なフィルムが用いられる。代表例としては、食品、医薬品その他の包装用フィルムや電子デバイス等のパッケージ材料として一般的に使用されているポリエチレンテレフタレート（P E T）フィルム、

二軸延伸ポリプロピレン（OPP）フィルム、二軸延伸ポリアミド（ONY）フィルム、ポリイミド（PI）フィルム、ポリエチレン（PE）フィルム、ポリエチレンナフタレート（PEN）フィルム、ポリカーボネート（PC）フィルム、エチレンー四フッ化エチレン共重合体（ETFE）フィルム等を挙げることができる。特に、PETフィルム、OPPフィルム、ONYフィルムは、機械的強度と寸法安定性に優れているので、プラズマCVD法による成膜中や成膜後の製造工程中に引張り張力が加わっても安定して製造することができる。さらに、それらのフィルムは表面平滑性にも優れているので、酸化珪素膜3を均一に形成し易いという利点がある。

【0019】

基材2の表面には、酸化珪素膜3との密着性の向上を目的としたアンカーコート処理層を設けることができる。アンカーコート処理は、基材のプラスチックフィルムの製造途中または製造された後の二次加工処理等によって行うことができる。アンカーコート処理層を設けるためのアンカーコート剤としては、ポリエステル樹脂、イソシアネート樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エチレンビニルアルコール樹脂、ビニル変性樹脂、エポキシ樹脂、変性スチレン樹脂、変性シリコン樹脂、およびアルキルチタネート等を、単独または二種以上併せて使用することができる。これらのアンカーコート剤には、従来公知の添加剤を加えることもできる。また、基材2の表面に、コロナ放電処理、真空中または大気中でのプラズマ処理、火炎処理、グロー放電処理、粗面化処理、薬品処理等の処理を行って、酸化珪素膜3との間の密着性を向上させることもできる。

【0020】

基材2は、ロール状に巻き上げられた長尺品が便利である。基材2の厚さは、得られる透明ガスバリアフィルム1の用途によって異なるので一概には規定できないが、一般的な包装材料やパッケージ材料用の基材として用いる場合には、3～188 μ mが好ましい。

【0021】

酸化珪素膜3は、上記の基材2の片面または両面にプラズマCVD法によって形成される。プラズマCVD法は、一定圧力の原料ガスを放電させてプラズマ状

態にし、そのプラズマ中で生成された活性粒子によって基材表面での化学反応を促進して形成する方法である。このプラズマCVD法は、高分子樹脂に熱的ダメージが加わらない程度の低温（およそ $-10\sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度の範囲）で所望の材料を成膜でき、さらに原料ガスの種類・流量、成膜圧力、投入電力等によって得られる膜の種類や物性を制御できるという利点がある。

【0022】

酸化珪素膜3は、プラズマCVD装置の反応室内に、有機珪素化合物ガスと酸素ガスとの混合ガスを所定の流量で供給すると共に、電極に直流電力または低周波から高周波の範囲内での一定周波数を持つ電力を印加してプラズマを発生させ、そのプラズマ中で有機珪素化合物ガスと酸素ガスとが反応することによって基材上に形成される。使用されるプラズマCVD装置のタイプは特に限定されず、種々のタイプのプラズマCVD装置を用いることができる。通常は、長尺の高分子樹脂フィルムを基材2として用い、それを搬送させながら連続的に酸化珪素膜3を形成することができる連続成膜可能な装置が好ましく用いられる。

【0023】

有機珪素化合物ガスとしては、ヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）、1，1，3，3-テトラメチルジシロキサン（TMDSO）、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、テトラメトキシシラン（TMOS）、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヘキサメチルジシラサンを好ましく用いることができる他、テトラメチルジシロキサン、ノルマルメチルトリメトキシシラン等の従来公知のものを、一種または二種以上用いることができる。キャリアガスとして、ヘリウムガスやアルゴンガスを適宜用いることもできる。

【0024】

酸化珪素膜3は、Si原子数100に対してO原子数170～200およびC原子数30以下の成分割合からなり、 $1055\sim 1065\text{ cm}^{-1}$ の間にSi-O-Si伸縮振動に基づくIR吸収があるように形成される。さらに、このとき、1.45～1.48の屈折率を有するように形成することがより好ましい。このような特性の酸化珪素膜3を備える透明ガスバリアフィルム1は、極めて優れた

ガスバリア性を発揮する。

【 0 0 2 5 】

Si、O、Cの各成分割合を、Si原子数100に対してO原子数170～200およびC原子数30以下にするには、有機珪素化合物ガスと酸素ガスの流量比や有機珪素化合物ガスの単位流量当たりの投入電力の大きさ等を調節して上記の範囲内に制御することができる。特に、Cの混入を抑制するように制御することが好ましい。例えば、〔酸素ガス／有機珪素化合物ガス〕の流量比を3～50程度の範囲で調整することによって、SiO₂ライクな膜にしてCの混入を抑制したり、有機珪素化合物ガスの単位流量当たりの投入電力を大きくすることによって、Si-C結合の切断を容易にして膜中へのCの混入を抑制することができる。なお、流量比の上限は便宜上規定したものであり、50を超えても特に問題はない。この範囲の成分組成を有する酸化珪素膜は、Si-C結合が少ないので、SiO₂ライクな均質膜となり、極めて優れたガスバリア性を発揮する。こうした成分割合は、Si、O、Cの各成分を定量的に測定できる装置であればよく、代表的な測定装置としては、ESCA (Electron spectroscopy for chemical analysis)や、RBS (Rutherford back scattering)、オージェ電子分光法によって測定された結果によって評価される。

【 0 0 2 6 】

Oの成分割合が170未満となる場合は、〔酸素ガス／有機珪素化合物ガス〕の流量比が小さい場合（酸素ガス流量が相対的に少ない場合）や有機珪素化合物ガスの単位流量当たりの投入電力が小さい場合にしばしば見られ、結果的にCの成分割合が大きくなる。その結果、膜中に多くのSi-C結合を有し、SiO₂ライクな均質膜ではなくなって、酸素透過率と水蒸気透過率が大きくなり十分なガスバリア性を発揮することができない。なお、O原子数は化学量論的に200を超えにくい。また、Cの成分割合が30を超える場合は、Oの成分割合が170未満となる場合と同じ条件、すなわち〔酸素ガス／有機珪素化合物ガス〕の流量比が小さい場合（酸素ガス流量が相対的に少ない場合）や有機珪素化合物ガスの単位流量当たりの投入電力が小さい場合にしばしば見られ、膜中にSi-C結合がそのまま残る。その結果、SiO₂ライクな均質膜ではなくなって、酸素透

過率と水蒸気透過率が大きくなり十分なガスバリア性を発揮することができない。一方、Cの成分割合の下限は特に規定しないが、実際の成膜工程上の下限值として10に規定することができる。なお、Cの成分割合を10未満とすることは現実問題として容易ではないが、Cの成分割合が10未満であってもよく、SiO₂ ライクな均質膜が得られる。

【0027】

IR測定において、1055～1065 cm⁻¹の間にSi-O-Si伸縮振動に基づく吸収があるようにするには、酸化珪素膜をできるだけSiO₂ ライクな均質膜とするように、有機珪素化合物ガスと酸素ガスの流量比や有機珪素化合物ガスの単位流量当たりの投入電力の大きさ等を調節して上記の範囲内に制御することができる。例えば、〔酸素ガス／有機珪素化合物ガス〕の流量比を3～50程度の範囲で調整したり、有機珪素化合物ガスの単位流量当たりの投入電力を大きくしてSi-C結合の切断を容易にすることによって、SiO₂ ライクな膜とすることができる。なお、流量比の上限は便宜上規定したものであり、50を超えても特に問題はない。こうしたIR吸収が現れる酸化珪素膜は、SiO₂ ライクな均質膜特有のSi-O結合を有するので、極めて優れたガスバリア性を発揮する。IR吸収は、IR測定用の赤外分光光度計で測定して評価される。好ましくは、赤外分光光度計にATR（多重反射）測定装置を取り付けて赤外吸収スペクトルを測定する。このとき、プリズムにはゲルマニウム結晶を用い、入射角45度で測定することが好ましい。

【0028】

この範囲にIR吸収がない場合は、〔酸素ガス／有機珪素化合物ガス〕の流量比が小さい場合（酸素ガス流量が相対的に少ない場合）や有機珪素化合物ガスの単位流量当たりの投入電力が小さい場合にしばしば見られ、結果的にCの成分割合が大きくなる。その結果、膜中にSi-C結合を有することとなって、SiO₂ ライクな均質膜特有のSi-O結合が相対的に少なくなり、上記範囲内にIR吸収が現れない。そうして得られた酸化珪素膜は、酸素透過率と水蒸気透過率が大きく、十分なガスバリア性を発揮することができない。

【0029】

酸化珪素膜 3 の屈折率を 1.45 ~ 1.48 にするには、有機珪素化合物ガスと酸素ガスの流量比や、有機珪素化合物ガスの単位流量当たりの投入電力の大きさ等を調節することによって上記範囲内に制御することができる。例えば、〔酸素ガス／有機珪素化合物ガス〕の流量比を 3 ~ 50 程度の範囲で調整して制御することができる。なお、流量比の上限は便宜上規定したものであり、50 を超えても特に問題はない。この範囲の屈折率を有する酸化珪素膜は、緻密で不純物の少ない SiO_2 ライクな膜となり、極めて優れたガスバリア性を発揮する。こうした屈折率は、光学分光器によって測定された透過率と反射率とを測定し、光学干渉法を用いて 633 nm での屈折率で評価したものである。

【0030】

屈折率が 1.45 未満となる場合は、有機珪素化合物ガスと酸素ガスの流量比が上記の範囲外となる場合や、有機珪素化合物ガスの単位流量当たりの投入電力が小さく、低密度で疎な酸化珪素膜が得られる場合にしばしば見られ、成膜された酸化珪素膜が疎になって、酸素透過率と水蒸気透過率が大きくなり十分なガスバリア性を発揮することができない。一方、屈折率が 1.48 を超える場合は、有機珪素化合物ガスと酸素ガスの流量比が上記の範囲外となる場合や、C（炭素）等の不純物質が混入した場合にしばしば見られ、成膜された酸化珪素膜が疎になって、酸素透過率と水蒸気透過率が大きくなり十分なガスバリア性を発揮することができない。

【0031】

上述した各特性を有する酸化珪素膜を、5 ~ 300 nm の厚さという薄い厚さで形成した透明ガスバリアフィルムは、優れたガスバリア性を発揮することができ、酸化珪素膜にクラックが入りづらい。酸化珪素膜の厚さが 5 nm 未満の場合は、酸化珪素膜が基材の全面を覆うことができないことがあり、ガスバリア性を向上させることができない。一方、酸化珪素膜の厚さが 300 nm を超えると、クラックが入りやすくなること、透明性や外観が低下すること、フィルムのカールが増大すること、さらに、量産し難く生産性が低下してコストが増大すること、等の不具合が起こり易くなる。

【0032】

また、本発明の透明ガスバリアフィルムを包装材料等、フレキシブル性が要求される用途として用いる場合には、形成される酸化珪素膜の機械的特性や用途を勘案し、その厚さを5～20 nmとすることがより好ましい。酸化珪素膜の厚さを5～20 nmとすることによって、軟包装材料としてのフレキシブル性を持たせることができ、フィルムを曲げた際のクラックの発生を防ぐことができる。また、本発明の透明ガスバリアフィルムが比較的薄さを要求されない用途、例えば、フィルム液晶ディスプレイ用ガスバリア膜、フィルム有機ELディスプレイ用ガスバリア膜またはフィルム太陽電池用ガスバリア膜等の用途、に用いられる場合には、ガスバリア性が優先して要求されるので、前述の5～20の範囲よりも厚めにすることが好ましく、その厚さを50～200 nmとすることが生産性等も考慮した場合により好ましい。

【 0 0 3 3 】

本発明の透明ガスバリアフィルムを上記の用途に用いることにより、同程度のガスバリア性を有する従来品よりもさらに薄膜化が可能となる。

【 0 0 3 4 】

透明ガスバリアフィルムには、さらに、乾式成膜や湿式成膜によって形成した密着層を、基材2と酸化珪素膜3との間、基材2の裏面側、または酸化珪素膜3の表面側に適宜必要に応じて積層させることもできる。具体的には、密着性向上のために別個に設けられる酸化珪素膜等の無機膜や、ウレタン樹脂層のような有機膜等が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

なお、本発明の透明ガスバリアフィルムでいうところの「透明」とは、あくまでも酸化珪素膜に関してのことである。従って、各種の用途に供するために、基材2やその他積層材料のうち、透明性が劣る層を任意に積層させることは自由であり、最終製品として求められる透明ガスバリアフィルムの透明性およびその程度は、各種の用途によって異なる。例えば、本発明の透明ガスバリアフィルムを包装材料として用いる場合には、内容物を光線から保護するために、有色インキ等で印刷して遮光性を出してもかまわない。その他帯電防止剤やフィラー等、透明ガスバリアフィルム全体の透明性を悪くする要因がある添加物を練り混んだ層

を積層したり、透明性がない金属箔等を積層したりすることができる。ただし、フィルム液晶ディスプレイ用ガスバリア膜、フィルム有機ELディスプレイ用ガスバリア膜またはフィルム太陽電池用ガスバリア膜等の用途に用いられる場合には、透明ガスバリアフィルム全体の透明性が要求されるので、本発明における酸化珪素膜の透明性による効果が大である。

【 0 0 3 6 】

上述の特性を有する酸化珪素膜 3 を 5 ～ 3 0 0 n m の厚さで形成した透明ガスバリアフィルム 1 は、酸素透過率が $0.5 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ 以下で水蒸気透過率が $0.5 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下、より好ましくは酸素透過率が $0.1 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ 以下で水蒸気透過率が $0.3 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下の極めて優れたガスバリア性を発揮する。こうした薄い厚さであっても優れたガスバリア性を発揮できるのは、上述の各特性を所定の範囲に規制したことによって、緻密で不純物の少ない SiO_2 ライクな酸化珪素膜が形成されたためであると理解される。本発明の透明ガスバリアフィルムは、内容物の品質を変化させる原因となる酸素と水蒸気をほとんど透過させないので、高いガスバリア性が要求される用途、例えば食品や医薬品等の包装材料や電子デバイス等のパッケージ材料用に好ましく用いることができる。

【 0 0 3 7 】

【実施例】

以下に実施例および比較例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。

【 0 0 3 8 】

(実施例 1)

基材 2 として、シート状 (3 0 c m × 2 1 c m) の 2 軸延伸ポリアミドフィルム (東洋紡(株)製、N 1 1 0 2、厚さ 1 5 μm) を準備し、これを、図 2 に示すプラズマ化学気相蒸着装置 1 0 1 のチャンバー 1 0 2 内の下部電極 1 1 4 側に装着した。次に、化学気相蒸着装置 1 0 1 のチャンバー 1 0 2 内を、油回転ポンプおよびターボ分子ポンプにより、到達真空度 $3.0 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ ($4.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$) まで減圧した。また、原料ガス 1 1 2 として、ヘキサメチルジシロキサン (HMDSO) ガス (東レ・ダウ・コーニング・シリコーン(株)、SH 2

00、0.65CSt) および酸素ガス(太陽東洋酸素(株)、純度99.9999%以上)を準備した。

【0039】

次に、下部電極114に90kHzの周波数を有する電力(投入電力:300W)を印加した。そして、チャンバー102内の電極近傍に設けられたガス導入口109から、HMDSOガスを1sccm、酸素ガスを10sccm、ヘリウムガスを30sccm導入し、真空ポンプ108とチャンバー102との間にあるバルブの開閉度を制御することにより、成膜チャンバー内圧力を0.25Torr(33.325Pa)に保ち、基材フィルム2上に酸化珪素膜3の成膜を行った。ここで、sccmは、standard cubic cm per minuteの略である。膜厚が100nmになるまで成膜を行い、実施例1の透明ガスバリアフィルムを得た。

【0040】

(実施例2)

基材2として、ロール状の2軸延伸ポリアミドフィルム(東洋紡(株)製、N1102、厚さ15 μ m、幅600mm、長さ5000m)を準備し、これを、図3に示す巻き取り機構を備えたプラズマ化学気相蒸着装置101のチャンバー102内に装着した。次に、化学気相蒸着装置101のチャンバー102内を、油回転ポンプおよび油拡散ポンプにより、到達真空度 3.0×10^{-5} Torr(4.0×10^{-3} Pa)まで減圧した。また、原料ガス112として、テトラメトキシシラン(TMOS)ガス(信越化学工業(株)、KBM04)および酸素ガス(太陽東洋酸素(株)、純度99.9999%以上)を準備した。

次に、コーティングドラム105の近傍に、コーティングドラム105と対向するように1枚の電極113を配置し、このコーティングドラム105と電極113との間に周波数40kHzの高周波電力(投入電力:3.0kW)を印加した。そして、チャンバー102内の電極113の近傍に設けられたガス導入口109から、TMOSガスを50sccm、酸素ガスを500sccmで導入し、真空ポンプ108とチャンバー102との間にあるバルブの開閉度を制御することにより、成膜時のチャンバー内圧力を 5×10^{-2} Torr(6.7Pa)に保って、基材フィルム2上に酸化珪素膜3を形成した。基材フィルム2の走行速度

は、酸化珪素膜3の膜厚が100nmとなるように設定し、実施例2の透明ガスバリアフィルム1を得た。

【0041】

(実施例3)

酸化珪素膜の膜厚が10nmとなるように基材フィルムの走行速度を設定した他は、実施例2と同様にして、実施例3の透明ガスバリアフィルムを得た。

【0042】

(比較例1～5)

ヘキサメチルジシロキサンガスと酸素ガスを表1に示す条件で導入し、それらのガスの流量、流量比、成膜圧力を調整した以外は、実施例1と同様の条件で成膜し、比較例1～5の透明ガスバリアフィルムを得た。

【0043】

(評価方法)

酸化珪素膜の成分は、ESCA(英国、VG Scientific社製、ESCA LAB220i-XL)によって測定した。X線源としては、Ag-3d-5/2ピーク強度、300K～1McpsとなるモノクロAlX線源、および直径約1mmφのスリットを使用した。測定は、測定に供した試料面に対して法線上に検出器をセットした状態で行い、適正な帯電補正を行った。測定後の解析は、上述のESCA装置に付属されたソフトウェアEclipseバージョン2.1

(英国、VG Scientific社製)を使用し、Si:2p、C:1s、O:1sのバインディングエネルギー(Binding Energy)に相当するピークを用いて行った。このとき、各ピークに対し、シャリーのバックグラウンド除去を行い、ピーク面積に各元素の感度係数補正(C=1に対して、Si=0.817、O=2.930)を行い、原子数比を求めた。得られた原子数比について、Si原子数を100とし、他の成分であるOとCの原子数を算出して成分割合として評価した。

【0044】

IR測定は、ATR(多重反射)測定装置(日本分光製、ATR-300/H)を備えたフーリエ変換型赤外分光光度計(日本分光製、Herschel F

T/I R-610) によって測定した。赤外吸収スペクトルは、プリズムとしてゲルマニウム結晶を用い、入射角45度で測定した。

【0045】

酸化珪素膜の屈折率は、光学分光器（島津製作所製、UV-3100PC）によって測定した。得られた透過率と反射率との測定結果から、光学干渉法を用いて633nmにおける屈折率で評価した。

【0046】

得られた透明ガスバリアフィルムについて、酸素ガス透過率測定と水蒸気透過率測定を行ってガスバリア性を評価した。酸素ガス透過率は、酸素ガス透過率測定装置（MOCON社製、OX-TRAN 2/20）を用い、23℃、ドライ（0%Rh）の条件で測定した。水蒸気透過率は、水蒸気透過率測定装置（MOCON社製、PERMATRAN-W 3/31）を用い、37.8℃、100%Rhの条件で測定した。ガスバリア性の評価基準は、酸素ガス透過率（OTR）が $0.5 \text{ cc/m}^2/\text{day}$ 以下であり、且つ水蒸気透過率（WVTR）が $0.5 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下とした。

【0047】

【表 1】

	原料ガス流量 (sccm)		成膜 圧力 (mTorr)	投入 電力 (W)	膜厚 (nm)	原子数比 Si: O: C	Si-O-Si 吸収 ピーク位置 (cm^{-1})	屈折率 633nm	OTR $\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$	WVTR $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$
	有機珪素 化合物ガス	酸素 ガス								
実施例 1	1	10	250	300	100	100:185: 13	1060	1.47	0.08	0.30
実施例 2	50	500	50	3000	100	100:180: 18	1063	1.47	0.06	0.15
実施例 3	50	500	50	3000	10	100:175: 20	1060	1.47	0.08	0.28
比較例 1	4	2	250	300	100	100:128: 83	1066	1.42	120	44
比較例 2	4	20	250	300	100	100:165: 40	1050	1.52	4	3
比較例 3	4	20	250	50	100	100:160: 75	1055	1.48	38	32
比較例 4	4	50	250	300	100	100:173: 30	1045	1.48	2.5	3.5
比較例 5	4	20	500	300	100	100:163: 45	1062	1.44	118	43

注) 1mTorr = 1×10^{-3} Torr = 1.333×10^{-1} Pa

【0048】

(測定結果)

実施例 1 ～ 3 の透明ガスバリアフィルムは、何れも、酸素ガス透過率（O T R）が $0.5 \text{ cc/m}^2 / \text{day}$ 以下、水蒸気透過率（W V T R）が $0.5 \text{ g/m}^2 / \text{day}$ 以下であり、優れたガスバリア性を示したのに対し、比較例 1 ～ 5 の透明ガスバリアフィルムは、酸素ガス透過率（O T R）と水蒸気透過率（W V T R）の何れも評価基準を上回り、不十分なガスバリア性を示した。

【 0 0 4 9 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の透明ガスバリアフィルムは、従来のように単に酸化珪素膜の厚さを調整しただけでなく、ガス透過性に優れた膜を適切な厚さで形成することが必要であろうとの考えを基に研究した結果初めて達成されたものであって、酸化珪素膜の特性を上述した所定の範囲に制御することによって、極めて優れたガスバリア性を発揮させることを可能にしたものである。具体的には、酸化珪素膜を構成する成分割合および I R 吸収、さらには屈折率からなる各特性を上述の範囲内に制御することによって、ガスバリア性に優れた透明ガスバリアフィルムを得ることができた。こうした特性を有する酸化珪素膜は、緻密で不純物の少ない SiO_2 ライクな膜となり、内容物の品質を変化させる原因となる酸素と水蒸気をほとんど透過させない。本発明の透明ガスバリアフィルムは、酸素透過率が $0.5 \text{ cc/m}^2 / \text{day}$ 以下で水蒸気透過率が $0.5 \text{ g/m}^2 / \text{day}$ 以下であり、高いガスバリア性が要求される用途、例えば、食品や医薬品等の包装材料や電子デバイス等のパッケージ材料に好ましく用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の透明ガスバリアフィルムの一例を示す断面構成図である。

【図 2】

プラズマ化学気相蒸着装置の一例を示す構成図である。

【図 3】

巻き取り機構を備えたプラズマ化学気相蒸着装置の一例を示す構成図である。

【符号の説明】

1 透明ガスバリアフィルム

2 基材

3 酸化珪素膜

1 0 1 プラズマ化学気相蒸着装置

1 0 2 チャンバー

1 0 3 巻き出しロール

1 0 4 巻き取りロール

1 0 5 コーティングドラム

1 0 6 ガイドロール

1 0 7 電源

1 0 8 真空ポンプ

1 0 9 ガス導入口

1 1 2 原料ガス

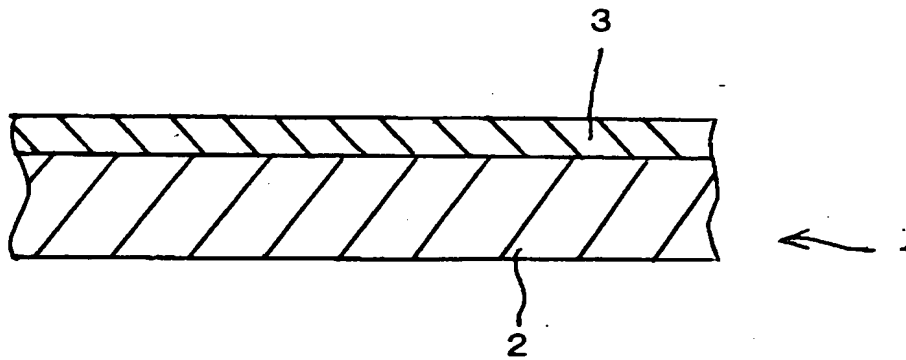
1 1 3 電極

1 1 4 下部電極

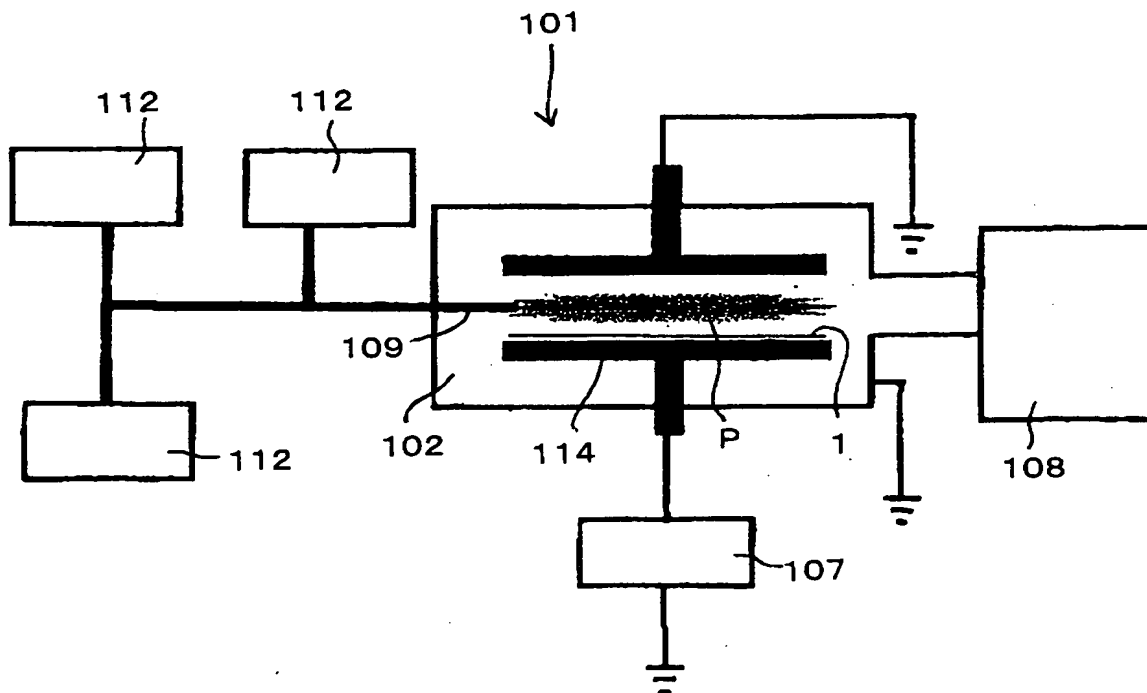
P プラズマ

【書類名】 図面

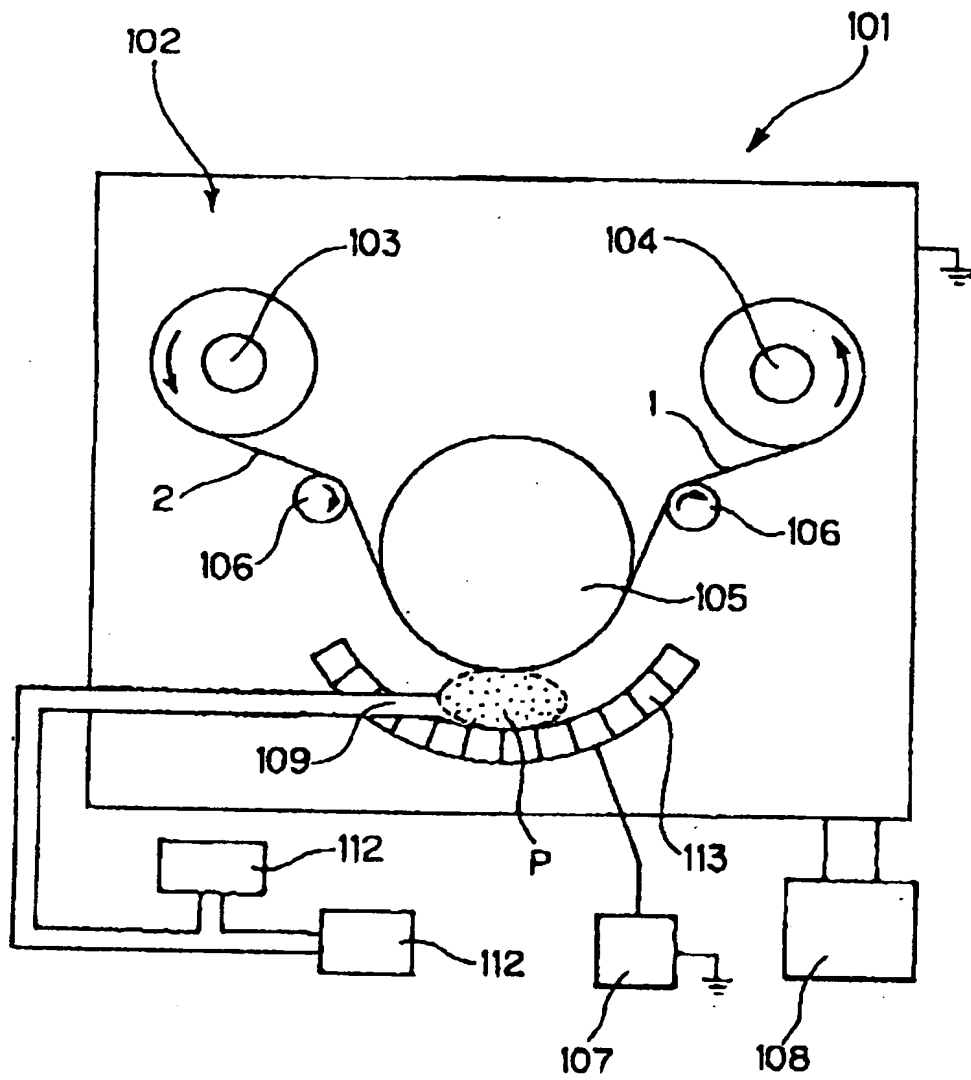
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ガスバリア性の酸化珪素膜の特性を所定の範囲に制御したことによって、極めて優れたガスバリア性を有する透明ガスバリアフィルムを提供する。

【解決手段】 基材 2 の片面または両面に、プラズマ C V D 法によって形成された酸化珪素膜 3 を有する透明ガスバリアフィルム 1 であって、酸化珪素膜 3 は、S i 原子数 1 0 0 に対して O 原子数 1 7 0 ~ 2 0 0 および C 原子数 3 0 以下の成分割合からなり、 $1 0 5 5 \sim 1 0 6 5 \text{ cm}^{-1}$ の間に S i - O - S i 伸縮振動に基づく I R 吸収があるようにしたことによって、上記課題を解決した。このとき、屈折率が 1 . 4 5 ~ 1 . 4 8 であることが好ましい。この透明ガスバリアフィルム 1 は、酸素透過率が $0 . 5 \text{ cc} / \text{m}^2 / \text{day}$ 以下で水蒸気透過率が $0 . 5 \text{ g} / \text{m}^2 / \text{day}$ 以下である。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002897]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
氏 名	大日本印刷株式会社